



Fondazione
I Lincei per la Scuola

Corso di aggiornamento

Polo di Salerno

Area tematica Scienze

Marussia Bakunin

**Storia e mito di una "prima donna"
della chimica italiana**

Prof.ssa Rosa Lanzetta

Università di Napoli Federico II

www.linceiscuola.it

27 febbraio 2026



Fondazione
I Lincei per la Scuola

Marussia Bakunin

Storia e mito di una "prima donna" della chimica italiana



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

www.linceiscuola.it



DIPARTIMENTO DI
SCIENZE CHIMICHE
Università degli Studi di Napoli Federico II



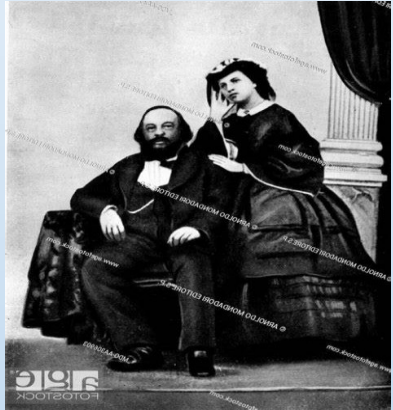
Marija Michailovna Bakunina

**Marussia nasce il 2 febbraio 1873
in Siberia a Krasnojarsk**



**Michail Aleksandrovič
Bakunin (1814-1876)**

**Celebre filosofo e rivoluzionario
anarchico russo**



Antonia Kwiatkowska

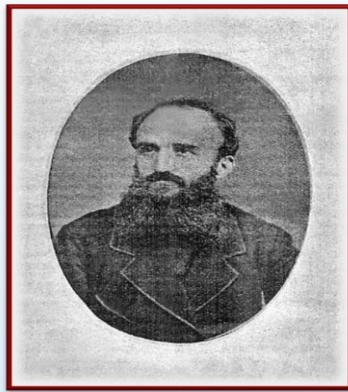
Il marito, che in quel momento era in gravi difficoltà finanziarie e non poteva mantenere lei e i suoi due figli, **Carlo e Sofia** che non erano figlio di suo marito, ma dell'avvocato napoletano **Carlo Gambuzzi**, con cui aveva una relazione da quando la coppia era stata ospitata a Napoli nel lungo vagare di Michail per l'Europa.

www.lincescuola.it

Il «patrigno»

Carlo Gambuzzi avvocato, giornalista e impegnato in politica (anarchico e poi socialista) **era il vero padre di Maria e dei suoi fratelli Carlo e Sofia**, ma fu sempre considerato il loro patrigno, perché aveva sposato in seconde nozze la loro madre.

Carlo, Sofia e specialmente Maria, si ritennero sempre, figli di Michail Bakunin.



**Carlo Gambuzzi
(1837-1902)**

Marussia e «papa Michel»

Difese il suo rapporto di sangue con Michail Bukarin
che **lei voleva ossessivamente fosse suo padre**

Morte di un matematico napoletano film di Mario Martone

«... e lui, Renato, sai, per me era mio padre»

Contribuì a mantenere desta l'attenzione sulla memoria e sulle opere di «papa Michel». Ne tutelava il ricordo. Fu lei ad impegnarsi per **rendere pubblica tutta la documentazione**, che Bakunin aveva lasciato in eredità alla moglie; fu lei che volle che si organizzasse a Berna la **celebrazione del cinquantenario** della morte del padre nel 1926; fu lei a sollecitare **la raccolta di fondi di anarchici europei ed americani** per pagare la retta per il fitto della tomba al cimitero e poi per il trasferimento dei resti in un'altra tomba, quando le fu imposto dal comune di Berna, **impedendo così che gli stessi finissero in Russia.**

La difesa ad oltranza della sua discendenza da Michail Bakunin, portò Maria ad intraprendere **un'azione legale** contro un editore francese reo di aver pubblicato nel 1930 **una biografia di Michail**, in cui era riportata la storia d'amore e la paternità di Carlo Gambuzzi dei figli di Michail.

La vita privata della Bakunin non fu felice e questo certamente influì sul suo carattere



Il fratello Carlo, dedito al gioco d'azzardo, visse di truffe in costante e perenne debito con la giustizia.

Si spacciò per principe e per ingegnere minerario. Ebbe una vita avventurosa, dilapidò una consistente fortuna della prima moglie, un'ereditiera sarda, finse un suicidio e sparì per un certo tempo, non essendo in grado di onorare dei consistenti debiti di gioco.

Si sposò tre volte, mise al mondo tre figli con la prima moglie, che morì in giovane età, con il padre sempre in fuga e frequentemente all'estero furono affidati alla zia Maria, che li allevò nella sua casa a Mezzocannone come fossero suoi figli

Maria non si rassegnava al comportamento truffaldino del fratello che cercava di celare, sostenendo che l'uomo fosse «malato di testa»

La morte dell'indimenticabile Renato Caccioppoli

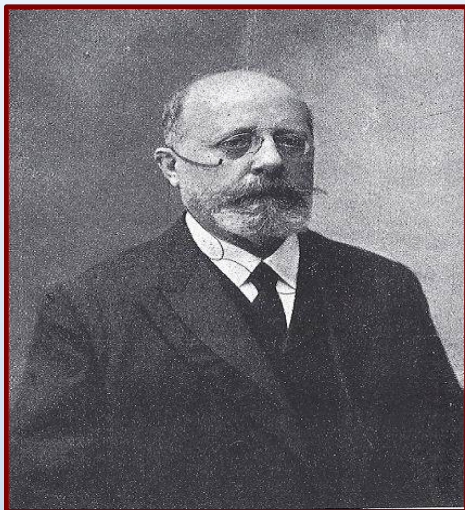
che la zia e la madre Sofia idolatravano per le sue qualità d'ingegno al di sopra e al di fuori del comune.

Genio indiscusso della matematica, musicista prodigioso, bello, colto, affascinante, gran conversatore e poliglotta adorato da colleghi e studenti, modello di libertà e anticonformismo, perseguitato dal regime fascista.....ma afflitto **dall'attrito della vita**.



Nel 1938 a seguito di un accalorato discorso antifascista e reo di aver fatto suonare "La Marsigliese" in un bar in presenza di un gruppo di gerarchi fascisti, fu imprigionato e liberato convincendo gli inquisitori della sua incapacità di intendere e di volere, facendolo passare per folle e internandolo per qualche tempo in manicomio

Il mentore



Agostino Ogialoro
(1847-1923)



Fondazione
I Lincei per la Scuola

Agostino Ogialoro, palermitano era un chimico studioso di Chimica Organica proveniente dalla rigogliosa fucina di Stanislao Cannizzaro.

Venne a Napoli nel 1881 come vincitore della cattedra di Chimica a Scienze, messa a concorso dall'Università dopo la scomparsa di Sebastiano De Luca.

Ogialoro fu molto impegnato in attività di gestione dell'Istituto Chimico e per due volte ricoprì la carica di Rettore.

Fra i suoi allievi si distinse specialmente Maria Bakunin, che fu verosimilmente ispirata proprio da Ogialoro a scegliere gli studi di Chimica, che prima di lei nessuna donna aveva intrapreso in Italia. La inserì nel suo laboratorio di chimica, quando non aveva ancora completato gli studi liceali.

Ogialoro che era celibe, era amico di famiglia dei Gambuzzi.

Si sposarono nove mesi dopo la laurea, nel 1896.

Maria aveva 23 anni, 26 anni meno del marito.

Maria fu la prima donna laureata in Chimica in Italia nel 1895

Non è rimasta documentazione del titolo della tesi, ma è desumibile dalla lista delle sue prime pubblicazioni. In particolare la seconda pubblicata sulla *Gazzetta Chimica Italiana* "Sugli acidi fenil-nitrocinnamici e sui loro isomeri stereometrici" relativa alla reazione di Perkin.

www.linceiscuola.it



La Scienza

I settori scientifici in cui operò



Maria Bakunin (dal foglio
matricolare, 1927)

L'attività di ricerca di Maria Bakunin si sviluppò principalmente
nel campo della **Chimica organica**

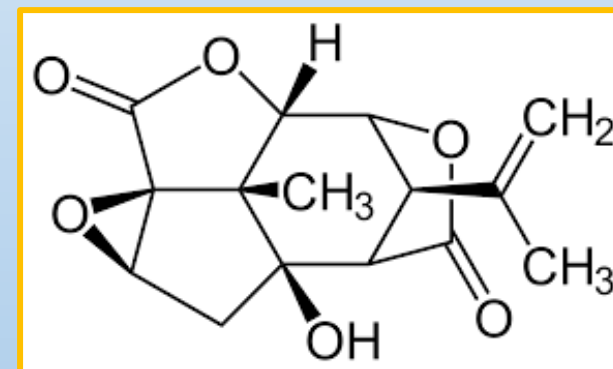
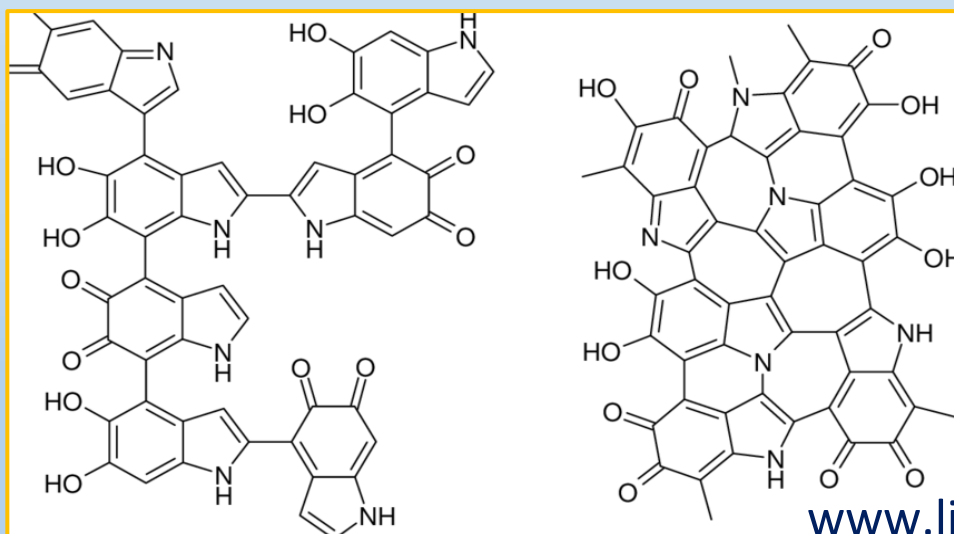
- studi sulla reazione di Perkin (o di Perkin-Ogialoro);
- chimica degli acidi fenilcinnamici;
- studi di fotochimica di derivati cinnamici e indoni (affiancandosi agli studi pioneristici di Ciamician).
Riconosciuta importanza del ruolo della Bakunin nello sviluppo della fotochimica italiana;
- studi su sostanze naturali

Sostanze naturali



Fondazione
I Lincei per la Scuola

- Nel 1904 la Bakunin inizia lo studio dei pigmenti presenti in un melanoma.
- Getta i primi semi di quella che poi sarà la grande ricerca svolta a Napoli sulle **melanine**, che ancora oggi è una eccellenza della chimica napoletana.
- Studi sulla **morfina**, **stricnina**, **picrotossina**



Ben nota la **sua «curiosità», da scienziata** che vuol sapere e toccare con mano
(le sue analisi sui prodotti dell'eruzione del Vesuvio)

«È l' **8 aprile 1906**, il Vesuvio erutta. In mezzo al caos, un manipolo di scienziati si muove controcorrente rispetto alla folla che fugge: vogliono osservare da vicino l'evento, raccogliere minerali. Tra loro c'è una **scienziata poco più che trentenne**: è nata nella lontana Siberia, si chiama Maria, ed è la figlia del grande anarchico Michail Bakunin»

Mirella Armiero racconta la vicenda di una donna orgogliosa e indipendente che Napoli imparò a chiamare la Signora che seppe contribuire con la sua vita al progresso del suo tempo.



Fondazione
I Lincei per la Scuola

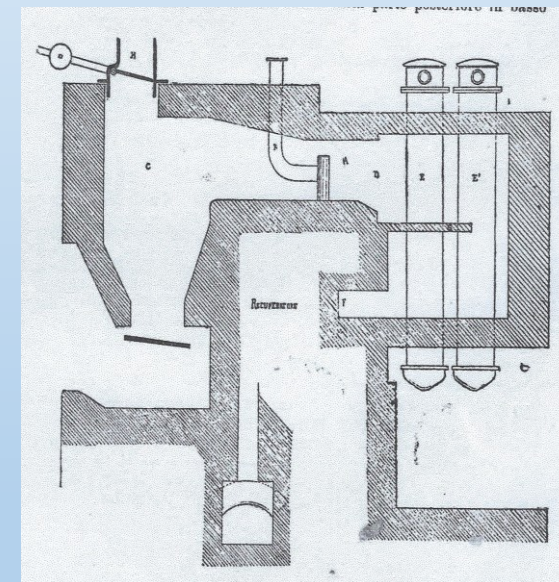
Significativo l'impegno in **Chimica applicata e industriale**, in omaggio alla sua appartenenza, come docente, alla Scuola d'Ingegneria e quale antesignana di attività di terza missione (insieme delle attività attraverso cui le università contribuiscono allo sviluppo socio economico e culturale della società)

- 1) Come attività di servizio: **analisi sulle acque potabili**
- 2) Studi sugli **Scisti**, da cui nacque una fiorente attività industriale



Scisti bituminosi

- Il materiale contenente idrocarburi veniva estratto principalmente dalla zona di Giffoni Valle Piana
- Il materiale grezzo (scisti bituminosi un tipo di rocce) ricchi di zolfo veniva distillato a secco per recuperare gli idrocarburi
- Il distillato veniva poi portato a Napoli, subiva reazione di solfonazione
- Il risultato era l'**Ittiolo**, disinfettante locale con proprietà antibatteriche, antinfiammatorie (ascessi, ulcerazioni superficiali della pelle; foruncolosi)
- Ancora in uso



DISTILLATORE A SECCO

La carriera universitaria

La carriera di Maria Bakunin si sviluppò interamente nell'Università di Napoli.

- **Libero docente in Chimica generale nel 1906**
- **Professore straordinario nella Reale Scuola Politecnica dal 1912**
- **Professore ordinario dal 1917**
- **In quiescenza dal 1948**
- **Professore Emerito nel 1949**



Maria Bakunin

Da giovanissima laureata (1895) e fino al 1912, fu incaricata dell'insegnamento di **Chimica** nel neoistituito corso di Magistero dell'Istituto Suor Orsola Benincasa.

La Bakunin insegnò **Chimica organica** a Ingegneria dal 1912 al 1936.

Fu per un quadriennio (1936-40) titolare di **Chimica Industriale**.

A Scienze insegnò **Chimica organica** a partire dal 1940 e fino alla quiescenza.

La Bakunin non andò mai fuori ruolo, per meriti speciali le fu consentito di insegnare oltre i 75 anni



Fondazione
I Lincei per la Scuola

L'impegno nell'emancipazione femminile



Fondazione
I Lincei per la Scuola

Un aspetto non secondario del magistero di Maria Bakunin fu l'attenzione prestata alla **promozione umana, sociale e professionale delle donne** che, in anni in cui il diritto allo studio era di fatto estremamente limitato alle donne, furono da lei tutelate ed aiutate a percorrere strade cui era spesso del tutto negato l'accesso.

L'inserimento dell'**insegnamento della Chimica** nel corso di **Magistero del Suor Orsola Benincasa**, insegnamento istituito sotto la regia di **Benedetto Croce**, che «raccomandò» la giovanissima laureata per il suo impegno sociale e per le innegabili capacità didattiche.

Su incarico di **Francesco Saverio Nitti**, all'epoca Ministro dell'Agricoltura, Industria e Commercio nel 1913 la Bakunin si recò in visita di studio a 11 istituti professionali in Belgio e 3 in Svizzera per comprendere ed acquisire informazioni sull'insegnamento professionale.

L'esperienza acquisita nella visita di studio ebbe come risvolto la sua nomina a componente della Commissione reale per la classificazione delle Scuole professionali.

1896. 70° Compleanno di Stanislao Cannizzaro
Bakunin poco più che ventenne 23 anni



Marussia Bakunin
Assistente Chimica

A sinistra della Bakunin è seduto Giovanni Malquori.
Silvia Restaino è di fianco a **Francesco Giordani**

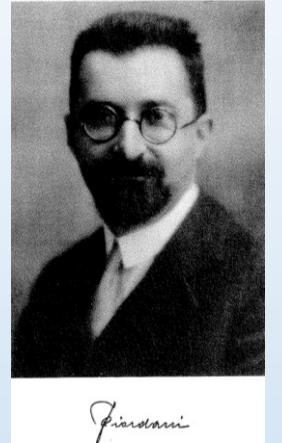
1935. Real Istituto Chimico





Fondazione
I Lincei per la Scuola

Francesco Giordaniallievo prediletto



anno 1955

Lelio Mazzeola

«mi commuove il ricordo di questa coppia straordinaria, incontratasi in **età matura lei - da ragazzo l'altro**. Hanno trascorso insieme un'intera vita ed **esercitato una grande influenza nella vita culturale napoletana e nazionale**, in un rapporto di reciproca ammirazione»

www.linceiscuola.it



Le strade intestate ai due chimici nella Città di Napoli



La Cultura: Accademie



Fondazione
I Lincei per la Scuola

Nel 1932 viene eletta **Presidente dell'Accademia di Scienze fisiche e matematiche** della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti di Napoli, funzione che assolse nuovamente dal 1944 al 1949 ed ancora nel 1952.

Socia **dell'Accademia Pontaniana** fin dal 1905, nel 1944 Maria Bakunin ne viene nominata **Presidente** su proposta di Benedetto Croce per le sue “alte qualità scientifiche e morali”.

Nel febbraio 1947, Maria diviene **membro dell'Accademia dei Lincei**.

Prima donna ad essere ammessa alla **Accademia dei Lincei**

Prima donna ad essere presidente della **Accademia Pontaniana**

Prima donna ad essere presidente dell'**Accademia di Scienze fisiche e matematiche**



Maria Bakunin

La Cultura: Salotti



Fondazione
I Lincei per la Scuola

L'essere diventata socia dei Lincei fu un grande riconoscimento, ma non ebbe un grande impatto sulla sua vita e sull'impegno culturale (aveva già 74 anni).

Le Accademie che lei visse intensamente furono quelle napoletane, alle cui tornate partecipava attivamente

Maria Bakunin fu un presidio culturale di Napoli

nel suo salotto stazionò l'intelligenza napoletana e nazionale.

Ebbe una **grande familiarità con Benedetto Croce**, che vedeva spesso partecipando con la sorella Sofia agli incontri domenicali, ospitati dal filosofo a casa sua.



Fondazione
I Lincei per la Scuola



L'Università brucia e Andrea Mansi viene trucidato
sulle scale dell'Università accusato ingiustamente
di aver ucciso un soldato tedesco
(12 settembre 1943)

Le quattro giornate di Napoli
film Nanni Loy (1962)

Truppe tedesche furono scacciate dalla rivolta popolare prima
dell'arrivo degli alleati.

Città di Napoli **la medaglia d'oro al valor militare**

M. Bakunin: il mito

Azzerare la memoria storica di Napoli

Dopo l'armistizio dell'8 settembre 1943, ci fu un periodo di
gravi ritorsioni delle truppe germaniche.

A **Napoli**, in particolare, si registrarono molti fatti di sangue
che ebbero come conseguenza **una reazione violenta** delle
autorità militari tedesche, pare su preciso ordine dello
stesso Hitler, mirante a **distruggere ed azzerare la memoria
storica, artistica e culturale di Napoli.**

Le manifestazioni più gravi perpetrate nei confronti della
città furono **gli incendi dell'Università, delle quattro
Accademie e dell'Archivio di Stato**, che furono programmati
per la domenica 12 settembre 1943.



via Mezzocannone 10
ingresso casa di Maria Bakunin



Fondazione
I Lincei per la Scuola



Non una morte qualunque

Il carro funebre di
Maria Bakunin
(19 aprile 1960)
via Mezzocannone

**Centinaia di persone
seguirono il feretro**

**Maria Bakunin aveva un privilegio
pressoché unico:**

**ha vissuto fino alla sua morte in una
spaziosa abitazione nei locali
dell'Università.**

**Anche questi locali furono incendiati
dai tedeschi, il fuoco fu appiccato
anche al piano superiore della casa
della Bakunin.**

**Le perdite furono gravissime e
portarono alla distruzione di gran
parte degli scritti e dei documenti
riguardanti la sua vita.**

Marussia Bakunin, come amava farsi chiamare, per ribadire ossessivamente la sua origine russa, fu una **istituzione dell'accademia napoletana**, ma anche un **personaggio molto noto**, sia **nella Napoli colta che in quella popolare**

Donna di **grande carisma, di forte personalità, di carattere deciso**, aveva fama indiscussa di estrema severità e non solo nella professione e nei confronti degli studenti e degli allievi.

La gente, anche quella estranea agli ambiti angusti dell'accademia, ne aveva grande riguardo, ne apprezzava l'onestà intellettuale e ne giustificava il cipiglio, la durezza, i modi spesso bruschi.

Timore, ma soprattutto rispetto, erano dunque i sentimenti che Maria Bakunin ispirava. Se ne ebbe testimonianza anche dopo la sua scomparsa ai solenni funerali, di cui si fece carico l'ateneo.



Fondazione
I Lincei per la Scuola

MARUSSIA BAKUNIN

Storia e mito di una "prima donna" della chimica italiana

Prima donna laureata in Chimica in Italia
Prima donna professore universitario di Chimica
Prima donna membro dell'Accademia dei Lincei
Prima donna Presidente Accademia Pontaniana
Prima donna Presidente dell'Accademia di Scienze fisiche e
matematiche

**Prima donna a cui è intitolata una medaglia della
Società Chimica Italiana**

www.linceiscuola.it



Maria Bakunin: personalità di spicco e prima donna per innumerevoli aspetti

Personalità scientifica di spicco della Chimica Organica
Mentore di Francesco Giordani fondatore della Chimica Fisica napoletana
Protagonista della vita culturale della Napoli di inizio secolo.



Questo e ben altro che, se contestualizzato tra la fine dell'800 e gli inizi del 900, rendono la figura della "Signora" unica e da non dimenticare.

Un'intensa esistenza, quella di Marussia, riconosciuta dai contemporanei, ma 'nascosta' ai posteri forse proprio dalla presenza dagli illustri "uomini" che frequentava, da Stanislao Cannizzaro a Benedetto Croce, Giovanni Malquori, fino al matematico napoletano Renato Caccioppoli, suo adorato nipote.

Una donna dal talento visionario. Una storia "di genere", dunque, nella storia particolare della chimica, che merita di trovare una giusta collocazione nella storiografia.



Un pensiero ribelle. Maria Bakunin la Signora di Napoli di Mirella Armiero



Marussia Bakunin. Una donna nella storia della chimica
di Pasqualina Mongillo UNISA

www.linceiscuola.it

Maria Bakunin.
Protagonista della cultura a Napoli
nel novecento
di Carmine Colella



Accademia Scienze Fisiche e Matematiche Accademia
Pontaniana
2 Febbraio 2023

Un sentito ringraziamento a Carmine Colella



Società Chimica Italiana
24 Ottobre 2025

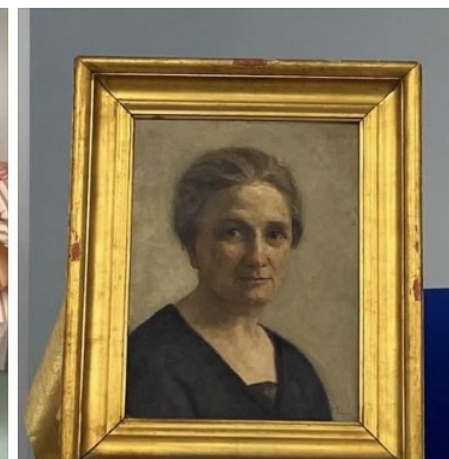
www.linceiscuola.it



Dip. Scienze Chimiche UNINA
25 Giugno 2024



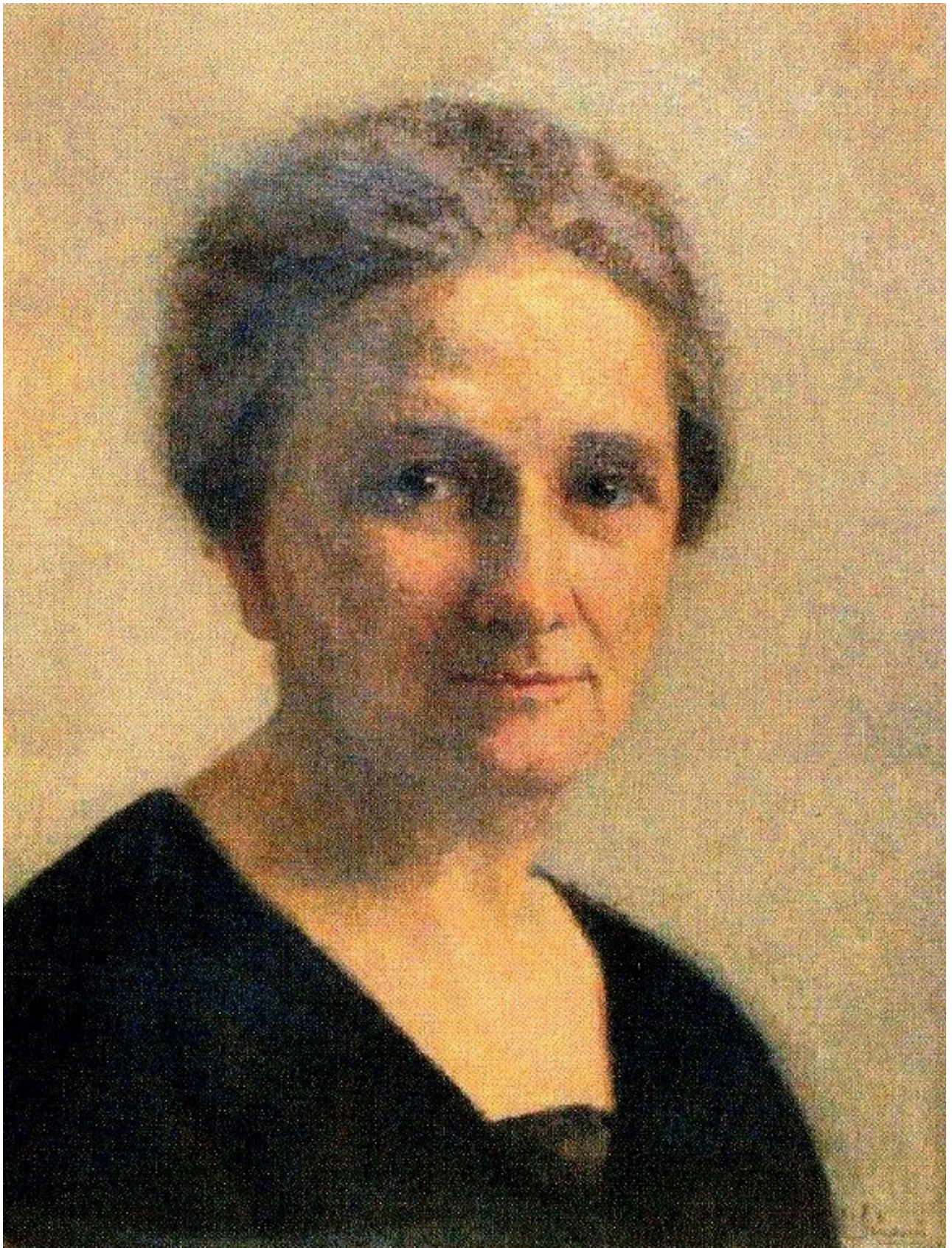
Scienziate di ieri e di oggi



Angela Zampella, Rita Mastrullo, Gioconda Moscariello,
Maria Triassi, Tina Giancola, Daniela Montesarchio



*Anna A. K. ...
1891*



MINISTERO *Finanze Istruzione*
 R. SCUOLA DI INGEGNERIA DI NAPOLI
 STATO MATRICOLARE

Cognome e nome *Battarin Maria*
 Figlia del *fu Michele* e della *fu Antonia Kuratowska*
 Nata a *Masnovale* provincia di *Avellino* addì *2 febbrajo 1873*
~~Per il~~ *matrimonio* ~~costituita~~ *dal Prof. Cialente Agostino*
 Residuo proprio o dotale *nessuno*

ASPETTO	SALUTE
<i>regolare</i>	<i>ottima</i>

TITOLI DI STUDIO
diploma in chimica

Lingua straniera

che sa parlare o leggere	che sa scrivere
<i>francese</i>	<i>francese</i>
<i>inglese</i>	<i>inglese</i>
<i>tedesco</i>	<i>tedesco</i>



Data del giuramento
20 febbrajo 1873

VITI E LAVORI DI UFFICIO
 DI SERVIZIO ORDINARIO
 PERSECUZIONI IN MATERIA LINGUISTICA O STRANIERA

*Studi sopra svariati betamminasi
 sulla cellalosa
 sui catalizzatori nella
 sintesi organica
 sulle fatasipteri
 su alcuni sintipi con
 senso di solcanti
 sul meccanismo della
 respirazione del Pulmon*

MAURIZIO D'AURIA *

Maria Bakunin e i primi studi in fotochimica in Italia

Maria Bakunin and the first studies on photochemistry in Italy

Summary – The share of Maria Bakunin in the study of both photochemical *cis-trans* isomerization of cinnamic acids and photochemical dimerization of nitrophenylindones is described. In this field Bakunin obtains before other researchers a stereoselective dimerization in the solid phase.

Key words: Bakunin Maria, photochemistry, phenylindone dimerization, photodimerization in the solid phase, Photodimerization in solution

La chimica italiana all'inizio del novecento era caratterizzata da una ricerca di punta, in cui il nostro paese eccelleva rispetto al resto del mondo scientifico: la ricerca nel campo della fotochimica. In questo campo due sono le figure che emergono sopra tutte per il ruolo che ebbero nello sviluppo della disciplina: la prima è sicuramente quella di Giacomo Ciamician [1-3], l'altra è quella di Emanuele Paternò [4-6]. Queste due figure rappresentano sicuramente le due figure più significative per indicare il livello di sviluppo della disciplina in questo campo, anche se i due entrarono in contrasto fra loro, per motivi probabilmente legati alla necessità di definire una leadership nell'ambito della chimica italiana dell'epoca [7].

Tempo fa sono venuto a conoscenza di un libro su Marussia Bakunin [8], una grande figura della chimica della prima metà del novecento. Ero incuriosito da questa figura, per il modo in cui di lei parlava Luigi Panizzi, che avevo conosciuto alla fine della sua carriera, e che aveva a sua volta avuto a che fare con la Bakunin tanti anni prima, giovane ordinario a Napoli. Nel libro trovo, però, alcuni interessanti riferimenti a studi fotochimici svolti dalla Bakunin. Per citare l'autrice «studiò

* Dipartimento di Chimica, Università della Basilicata, Via N. Sauro 85, 85100 Potenza, Italy. E-mail: maurizio.dauria@unibas.it

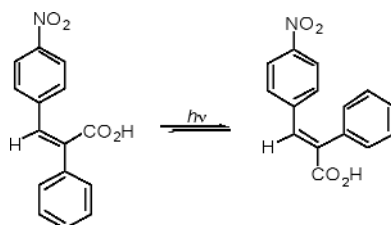
le reazioni fotochimiche su acidi cinnamici attraverso i raggi ultravioletti, trasformò gli stereoisomeri ordinari in allo isomeri più attivi, compì la dimerizzazione dell'ortofeniltrofenilindone rosso in troxone incolore» [9]. La descrizione era approssimativa, i nomi sbagliati, ma tanto è bastato per farmi dire: bisogna approfondire, possibile che un altro personaggio abbia lavorato nel campo della ricerca in fotochimica senza che la comunità dei fotochimici ne sia in alcun modo a conoscenza? Ma chi era il personaggio della nostra storia? Maria Bakunin nasce il 2 Febbraio 1873 a Krasnojarsk, in Siberia, da Michail Bakunin, il grande rivoluzionario russo padre del movimento anarchico, in Siberia in seguito ad una condanna a vita, e Antossia Kwiatowoska. La famiglia riesce a scappare dalla Siberia e si rifugia a Locarno, ospite in una villa di Cafiero. Bakunin muore nel 1876 a Berna, quando Marussia ha solo tre anni. Antossia accetta di trasferirsi a Napoli, nella villa del socialista Carlo Gambuzzi. Dopo poco i due si sposano e Marussia crescerà e vivrà a Napoli. Frequenta il liceo e poi l'Università, dove si fa notare da Agostino Ogliastro-Todaro, chimico organico. Diventa «preparatore» dell'Istituto Chimico. Si laurea nel 1895, a ventidue anni, e nello stesso anno sposa Ogliastro. Nel 1906 è professore di chimica applicata presso la Scuola Politecnica di Napoli. Nel 1912 ottiene la cattedra di Chimica Tecnologica Organica; nel 1936 passa alla Cattedra di Chimica Industriale. Viene nominata presidente dell'Accademia Pontaniana dal 1943 al 1947. Nel 1948 diventa professore emerito. Muore nel 1960 [8]. Chi l'ha conosciuta ricorda un carattere estremamente forte e deciso, capace di opporsi anche ai tedeschi, ma capace anche di tenerezza.

L'attività scientifica della Bakunin non è descrivibile in poche parole. Si va dallo studio delle sostanze naturali (picrotossina, morfina, stricnina) allo studio delle scisti bituminose. Dal meccanismo della reazione di Perkin alla fotochimica. Ed è proprio questo il tema che ci interessa.

Il primo accenno alla reattività fotochimica dei derivati cinnamici è del 1898 [10]. Così si esprime la Bakunin: «Solo esponendo alla luce solare diretta nel mese di luglio una soluzione dell'isomero para f. a 143° si ebbe già dopo il primo giorno una parziale trasformazione e dopo alcuni giorni questa era completa e l'acido fondeva a 214°» (pag. 37). In questa nota si riporta che l'irradiazione alla luce aveva fatto sì che l'isomero *Z* del acido 2-fenil-*p*-nitrocinnamico si convertisse nell'isomero *E* (Schema 1). Nel caso dell'isomero *Z* dell'acido 2-fenil-*m*-nitrocinnamico l'isomerizzazione fotochimica avviene solo in presenza di carbone.

La reazione viene ottenuta utilizzando anche una lampada ultravioletta ma risulta molto più lenta [11]. La Bakunin nota che l'acido fenilcinnamico rimane inalterato così come l'acido 2-fenil-*o*-nitrocinnamico.

Che cosa ha trovato la Bakunin? È incappata in una reazione di fotoisomerizzazione *cis-trans*. La reazione di isomerizzazione di un doppio legame è una reazione difficile da realizzare. Il doppio legame C-C non permette la libera rotazione degli atomi di carbonio come negli alcani. Per via fotochimica, però, questa reazione diventa possibile (Fig. 1). L'assorbimento della luce permette la transizione di



Schema 1. Isomerizzazione fotochimica dell'acido 2-fenil-*p*-nitrocinnamico.

uno degli elettroni che occupava l'orbitale p dell'alchene su un orbitale antilegante. Si forma uno stato eccitato di singoletto, caratterizzato cioè da spin elettronici opposti. Il doppio legame in questa fase è rotto e i due elettroni si dispongono in modo da mettersi perpendicolari uno rispetto all'altro. Quando la molecola perde la sua energia il doppio legame carbonio-carbonio si riforma ma è possibile che si ottenga sia l'isomero *trans* da cui si era partiti che l'isomero *cis*. Si stabilisce, cioè un equilibrio, detto fotodinamico, e la concentrazione dell'isomero *cis* all'equilibrio dipende da numerosi fattori, fra cui il solvente utilizzato.

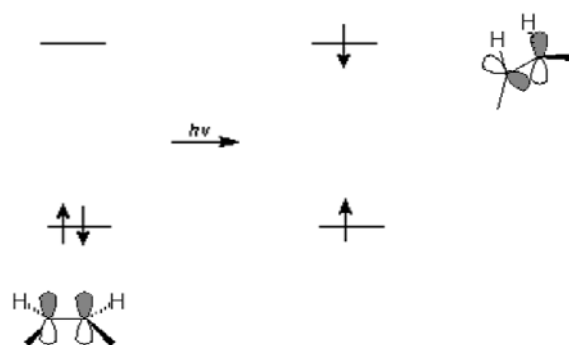
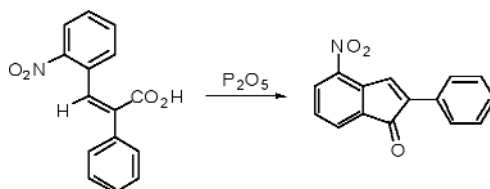


Fig. 1. Assorbimento della luce da parte di un doppio legame carbonio-carbonio.

Ma l'aspetto più rilevante dell'attività in campo fotochimico della Bakunin sta nello studio dei prodotti di disidratazione degli acidi descritti in precedenza (Schema 2).



Schema 2. Disidratazione dell'acido 2-fenil-*o*-nitrocinnamico.

In una piccola nota del 1902 l'autrice notava che il 2-fenil-4-nitroindone alla luce si trasformava in un prodotto diverso che poteva essere correlato a quello che si otteneva durante la disidratazione come sottoprodotto dopo evaporazione del solvente [12]. Il 2-fenil-4-nitroindone, esposto a luce ultravioletta, non dava luogo a nessuna reazione. L'esposizione al sole del composto puro, non in soluzione, dava luogo alla formazione di un prodotto unico alto fondente [13]. Questa tematica verrà poi sviluppata definitivamente in tre note pubblicate in tempi diversi [14-16].

Anche in questo caso, in che cosa si era imbattuta la Bakunin? Nella reazione di dimerizzazione di derivati cinnamici. Questo argomento sarà trattato da Ciamician [17] ma non da Paternò. La Bakunin è fra i primi in Italia ad occuparsene. Ma vediamo di cosa si tratta. Dimeri dell'acido cinnamico sono stati trovati negli alcaloidi identificati nell'*Erythroxylum coca* e nell'*Erythroxylum novogranatense* (Fig. 2) [18]. In queste molecole l'acido è esterificato dall'ecgonina. Ambedue i composti trovati hanno una potente azione cardiottossica e la loro presenza nella cocaina può far diventare questa ancor più pericolosa.

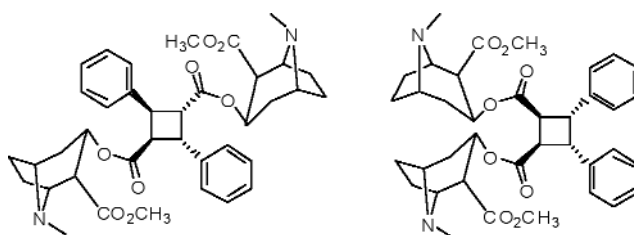
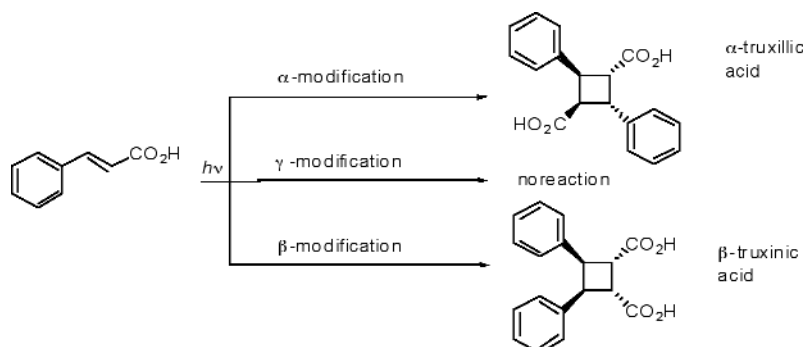


Fig. 2. Struttura dell' α - e della β -truxilina.

La dimerizzazione fotochimica dell'acido cinnamico allo stato solido è una reazione studiata ai primordi della fotochimica [19]. È stato visto che l'acido *trans*-cinnamico è presente in diverse forme cristalline. L'irradiazione allo stato solido del forma α porta alla formazione dell'acido α -truxilico, mentre l'irradiazione della forma β portava alla formazione dell'acido β -truxinico. Una forma γ risultava fotochimicamente non reattiva (Schema 3) [20-24]. L'andamento della reazione dipende, cioè, dal modo in cui sono disposte le molecole nel cristallo. In soluzione si osserva solo l'isomerizzazione *cis-trans*. Ciamician, dopo anni di irradiazione in soluzione, trova piccole quantità dei dimeri. Anche gli esteri degli acidi cinnamici danno dimeri in assenza di solvente e isomerizzazione *cis-trans* in soluzione [25-27]. Solo alcuni metossi derivati mostrano la capacità di dare una reazione di dimerizzazione in soluzione [28]. Derivati eterociclici, allo stesso modo, danno i dimeri in reazioni sensibilizzate da benzofenone [29].

Anche le cumarine danno luogo alla formazione di dimeri [30-32]. La reazione è regioselettiva. L'irradiazione diretta della cumarina in etanolo porta alla formazione del dimero *sin*. Quando una molecola assorbe un quanto di luce si pro-



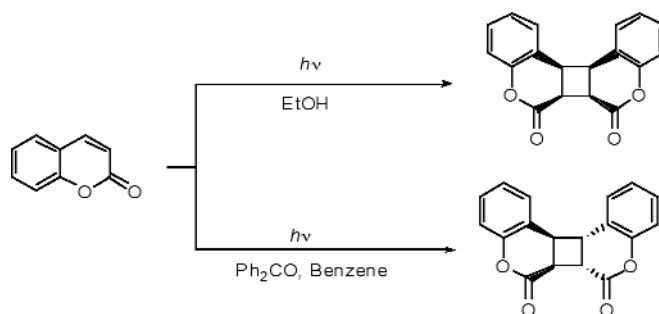
Schema 3. Dimerizzazione fotochimica dell'acido cinnamico allo stato solido.

muove, come abbiamo visto prima, un elettrone da un orbitale occupato ad uno non-occupato. Gli spin degli elettroni restano opposti per cui si ha la formazione di uno stato di singoletto eccitato. In questo caso, si forma il dimero *sin* testa-testa attraverso lo stato di singoletto eccitato. Lo stato di singoletto eccitato può perdere la sua energia seguendo diverse strade. Può cedere l'energia acquisita sotto forma di calore e, in questo caso, si riforma il substrato da cui siamo partiti. Oppure può emettere energia sotto forma di luce: in questo caso si parla di fluorescenza. Terza strada che una molecola eccitata può percorrere è quella di trasformarsi nel corrispondente stato di tripletto, in cui i due elettroni rimangono non accoppiati su orbitali diversi con la differenza che in questo caso gli spin sono paralleli. Lo stato di tripletto ha una vita più lunga rispetto allo stato di singoletto, ed è per questo che molte delle reazioni fotochimiche avvengono a partire dallo stato di tripletto. Il dimero *anti* testa-testa viene ottenuto popolando lo stato di tripletto attraverso una reazione sensibilizzata da benzofenone (Schema 4). Il benzofenone in questo caso è lui che assorbe la luce, passa nello stato di singoletto e poi nello stato di tripletto. A questo punto cede la sua energia alla cumarina popolando il suo stato di tripletto (sensibilizzazione) e ritornando al suo stato fondamentale. In questo caso, cioè, ad assorbire la luce è il sensibilizzatore, caratterizzato da un efficiente intersystem crossing allo stato di tripletto, il trasferimento di energia da questo alla cumarina, permette di popolare direttamente il tripletto senza passare attraverso il suo stato di singoletto eccitato.

È in questo ambito di ricerca che si inserisce la Bakunin. Vediamo in dettaglio i suoi risultati.

Le prime prove descritte sono relative all'irradiazione alla luce solare del 2-fenil-4-nitroindone allo stato solido. Prevenendo il lavoro poi fatto sugli acidi cinnamici da Stobbe, trova che questo composto porta alla formazione di un singolo prodotto.

«Le condizioni migliori sono realizzate, quando la sostanza viene esposta al sole



Scheme 4. Dimerizzazione fotochimica della cumarina.

in strato sottilissimo in recipienti scoperti; in queste condizioni non in mesi, ma in poche ore nei mesi caldi di luglio o di agosto si ha la trasformazione quasi completa.

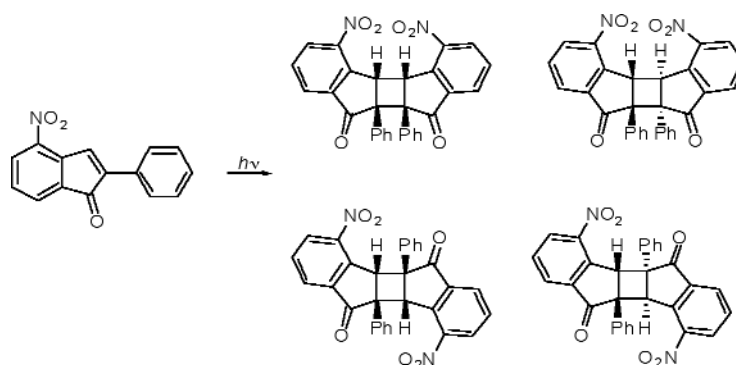
La trasformazione è resa evidente dal mutamento di colore del feninitroindone, che da rosso caratteristico diventa bianco leggermente giallognolo. (...) Cristallizzato dal cloroformio o dal benzolo nei quali è pochissimo solubile, si ha per raffreddamento la separazione degli aghetti micacei. È difficile precisare il punto di fusione determinato coi termometri ad azoto compresso, si osserva che alla temperatura di fusione questo corpo tende a decomporsi, e perciò con riscaldamento lento la sostanza si decompone senza fondersi carbonizzandosi lentamente, con un riscaldamento rapido fonde decomponendosi attorno 320-325°». (Rif. [14] pag. 170).

La dimerizzazione fotochimica del substrato potrebbe portare a quattro diversi isomeri (Schema 5). Le strutture indicate nello schema 5 sembrano molto simili. Vale la pena di notare che i legami indicati con un cuneo sono legami che escono fuori del piano del foglio e sono rivolti verso chi guarda, mentre i legami tratteggiati sono legami che si dirigono dentro il piano del foglio. Questa piccola differenza porta a strutture molto differenti fra loro. La Bakunin trova che, invece, effettuando la reazione in fase solida, la reazione è altamente stereoselettiva. Non riesce, però, a darne la struttura: pensa che sia un dimero, ma in realtà gli mancano prove certe a sostegno dell'ipotesi. Non ha poi alcuno strumento per poter determinare la stereochimica relativa dei sostituenti.

Questa reazione non è mai stata rifatta in tempi recenti e, quindi, ancora non siamo in grado di assegnare la struttura corretta del prodotto di reazione.

Quando lo stesso prodotto viene irradiato in soluzione si ottiene una miscela di tre composti.

«In benzolo si misero a reagire 12 gr. dell'indone sciogliendoli in mezzo litro di benzolo. Dal 22 dicembre al 31 si ebbe deposito di cristalli micacei fondenti al di sopra di 300° e di granuli giallo-arancione f. attorno 220°, che costituiscono in buona parte il deposito ed in seguito si andarono formando altri cristalli micacei e cristalli giallo-arancioni con polvere cristallina. Attraverso stacci a reti diverse si poterono



Schema 5. Dimerizzazione del 2-fenil-4-nitroindone. Possibili stereoisomeri del dimero.

anche da queste mescolanze isolare dei cristalli arancioni f tra 275-280°» (Rif. [14] pag. 176). «In conclusione dai depositi della soluzione benzolica del f.o.n. indone si sono separate tre porzioni. L'una fondente a 218°, l'altra a 280°, e la terza attorno i 320°». (Rif. [14] pag. 177). «Dalla esposizione delle nostre esperienze compiute colla luce sul fenilortonitroindone sciolto in varii solventi è risultato che senza dubbio sia in soluzione etera, sia in soluzione benzinica, sia in soluzione cloro formica si separano tre corpi, tutti bianchi allo stato puro, tutti con temperatura superiore a quella di fusione dell'indone del quale derivano (218°-280°-320°), tutti poco solubili negli ordinari solventi, perciò difficili a cristallizzarsi per quanto abbiano notevole tendenza a prendere belle forme cristalline». (Rif. [14] pag. 182).

Probabilmente non si ottiene il dimero testa-testa *sin*, per motivi di ingombro sterico, ma la reazione, comunque, in queste condizioni, ha perso la sua stereoselettività. La Bakunin non è in grado di stabilire se tutti i composti sono dimeri. «Non è improbabile che qualcuno dei prodotti nuovi sia un bimero, e che tale forse sia il prodotto di trasformazione f. attorno 320° del fenilortonitroindone esposto alla luce allo stato solido e che analogamente al truxone dell'acido cinnamico ed al polimero della cumarina, possa considerarsi come derivato del tetrametilene». (Rif. [14] pag. 183). Successivamente, determinazioni crioscopiche gli fanno pensare, crediamo erroneamente, che si possano formare anche trimeri e tetrameri [16].

L'irradiazione del 2-fenil-6-nitroindone in fase solida non porta alla formazione di alcun prodotto. Al contrario in benzene, cloroformio, od acetone si ottengono i corrispondenti dimeri. Anche in questo caso si ottiene una miscela di composti. In realtà la Bakunin non riesce a separarli efficacemente.

Va notato, infine, che il 2-fenilindone, irradiato allo stato solido, fornisce anche in questo caso un singolo composto che risulta essere un dimero. «Ma è bene ricordare che dal fenilindone preparato da uno di noi dall'acido fenilcinnamico isomero, si è avuto per azione della luce una trasformazione analoga a quella del fenilortonitroindone, isolandosi un corpo fondente al di sopra di 300°, che

dette risultati col metodo di Raoult, corrispondenti al peso molecolare di un dimero». (Rif. [14] pag. 183).

Questa è l'unica reazione che, in parte, è stata rifatta anche in seguito. La Bakunin non era riuscita e non avrebbe mai potuto determinare la struttura dei prodotti. Quello che è strano è che nessuno ha mai rifatto queste reazioni cercando di risolvere il problema della determinazione strutturale dei prodotti. Solo nel caso del 2-fenilindone, l'irradiazione in cloroformio porta alla formazione, anche in questo caso di una miscela di tre composti dimeri in un rapporto circa 1:2:3.5 di cui, però, anche in questo caso, non viene identificata la struttura esatta [33].

Questi sono i risultati ottenuti dalla Bakunin nel campo della reattività fotochimica. La ricercatrice affronta per prima in Italia questa tematica, dato che né Ciamician né Paternò si erano occupati in maniera sistematica della dimerizzazione di chetoni α , β -insaturi. Per prima si trova davanti ad una reazione stereoselettiva, anche se non ha gli strumenti per comprendere appieno la portata dei suoi risultati. Per capirne l'importanza si deve notare che più o meno nello stesso periodo Ciamician mostra incertezze nell'accettare l'ipotesi del carbonio tetraedrico, con la conseguente incapacità di visualizzare i problemi relativi alla stereoisomeria dei composti organici [34]. Complessivamente il ruolo della Bakunin nello sviluppo della fotochimica appare tutt'altro che insignificante. Meraviglia il fatto che nessuno abbia più ripreso il suo lavoro e che il suo contributo sia stato pressoché ignorato nel definire lo sviluppo degli studi di fotochimica in Italia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ciardi M., S. Linguerrì (ed.), Giacomo Ciamician, Chimica, filosofia, energia, Bononia University Press, Bologna 2007.
- [2] Venturi M. (ed.), Ciamician, profeta dell'energia solare, Fondazione Enrico Mattei, Milano 2009.
- [3] Albini A., 2008. The «Belle Epoque» of photochemistry. EPA Newsletter, 78, 97-104.
- [4] D'Auria M., Sintesi in chimica organica per mezzo della luce – Il contributo di Paternò alla fotochimica organica, in Paternò, E. Synthesis in organic chemistry by means of light. 1909: a crucial year in the development of the organic photochemistry. D'Auria, M. (ed.), Società Chimica Italiana, Roma 2009.
- [5] Calascibetta F., Emanuele Paternò di Sessa (1847-1935) tra scienza e passione politica, Atti del XII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Roma 2007, pp. 393-405.
- [6] Calascibetta F., Emanuele Paternò (1847-1935), in Paternò, E. Synthesis in organic chemistry by means of light. 1909: a crucial year in the development of the organic photochemistry. D'Auria, M. (ed.), Società Chimica Italiana, Roma 2009.
- [7] D'Auria M., 2009. Una polemica fra Paternò e Ciamician, La Chimica e l'Industria, 91, 106-109.
- [8] Mongillo P., Marussia Bakunin, Rubbettino Editore, 2008.
- [9] Mongillo P., cit., pag. 58.

- [10] Bakunin M., 1898. Stereoisomeri degli acidi fenilnitrocinnamici (fen-2-nitrofen-1-propenilaeidi), *Gazz. Chim. Ital.*, 27 (II), 34-48.
- [11] Bakunin M., 1911. Sull'azione dei raggi ultravioletti sugli stereoisomeri della serie cinnamica. *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 17, 372-375.
- [12] Bakunin M., 1902. Sulla sintesi degli acidi non saturi e sui loro prodotti di disidratazione. *Atti Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 11, 2-9.
- [13] Bakunin M., 1911. Gl'indoni ed i loro prodotti di trasformazione al sole. Loro comportamento con l'ozono. *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 17, 379-386.
- [14] Bakunin M., E. Lanis, 1911. Reazioni fotochimiche dei nitrofenilindoni. *Gazz. Chim. Ital.*, 41 (II), 155-184.
- [15] Bakunin M., E. Lanis, 1914. Reazioni fotochimiche dei nitrofenilindoni. *Atti Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 15, 3-22.
- [16] Bakunin M., F. Giordani, 1916. Reazioni fotochimiche dei fenilnitroindoni. Prodotti di trasformazione del fenilortonitroindone. *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 55, 22-30.
- [17] Ciamician G., P. Silber, 1902. Chemische Lichtwirkungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 35, 4128-4131.
- [18] Novak M., C.A. Salemin, I. Khan, 1984. Biological activity of the alkaloids of *Erythroxylum Coca* and *Erythroxylum Novogranatense*, *J. Ethnopharmacol.*, 10, 261.
- [19] Liebermann C., 1888. Ueber ein Nebenalkaloïd des Cocaïns, das hatropylcocaïn. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21, 2342.
- [20] Riiber C.N., 1902. Das directe Ueberführen der Zimmsäure in α -Truxillsäure. *Chem. Dtsch. Chem. Ges.*, 35, 2908.
- [21] Cohen M.D., G.M.J. Schmidt, F.I. Sonntag, 1964. Topochemistry. Part II. The photochemistry of *trans*-cinnamic acids. *J. Chem. Soc.*, 2000.
- [22] Stobbe H., A. Lehfeldt, 1925. Polymerisationen un Depolymerisationen duch Licht verschiedener Wellenlänge, II: α - und β -*trans*-Zimtsäure, *allo*-Zimtsäure und ihre Dimeren. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 58, 2415.
- [23] Schmidt G.M.J., 1957. The influence of topochemical factors on reactions in the solid state. *Acta Cryst.*, 10, 793.
- [24] Bernstein H.I., W.C. Quimby, 1943. The photochemical dimerization of *trans*-cinnamic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1845.
- [25] Egerton P.L., E.M. Hyde, J. Trigg, A. Payne, P. Beynon, M.V. Mijovic, A. Reiser, 1981. Photocycloaddition in liquid ethyl cinnamate and in ethyl cinnamate glasses. The photoreaction as a probe into the micromorphology of the solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3859.
- [26] Bolt J., F.H. Quina, D.G. Whitten, 1976. Solid state photodimerization of surfactant esters of cinnamic acid. *Tetrahedron Lett.*, 2595.
- [27] Curme H.C., C.C. Natale, D.J. Kelley, 1967. Photosensitized reactions of cinnamate esters. *J. Phys. Chem.*, 71, 767.
- [28] D'Auria M., A. Vantaggi, 1992. Photochemical dimerization of methoxy substituted cinnamic acid methyl esters. *Tetrahedron*, 48, 2523.
- [29] D'Auria M., L. Emanuele, V. Esposito, R. Racioppi, 2002. The photochemical dimerization of 3-heteroaryl-acrylates. *Arkivoc*, 11, 65.
- [30] Anet F.A.L., 1962. The photodimers of coumarin and related compounds. *Can. J. Chem.*, 40, 1249.
- [31] Schenk G.O., I. von Wiluchi, C.H. Krauch, 1962. Photosensibilisierte Cyclodimerisation von Coumarin. *Chem. Ber.*, 95, 1409.
- [32] Hammond G.S., C.A. Stout, A.A. Lamola, 1964. Mechanism of photochemical reactions in solution. XXV. The photodimerization of coumarin. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3103.
- [33] Lacy P.H., D.C.C. Smith, 1974. Preparation and dimerisation of 2-phenylinden-1-one. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2617.
- [34] Ciamician G., 1907. Problemi di chimica organica, *Rivista di Scienza*, 1, 44.